



JP-A No. 8-267666

(54) (Title of the Invention)

Artificial stone material and its production method

(57) (Abstract)

(Object)

An object is to provide artificial stone enduring use for a long period of time outdoors and excellent in economy and flame retardancy, and a method of producing the same.

(Constitution)

A first compound comprising 100 parts by weight of an unsaturated polyester resin, 0.5 to 10 parts by weight of an organic peroxide, 0.1 to 5 parts by weight of a hardening accelerator containing a metal salt of an organic acid as the main component, and 50 to 300 parts by weight of crushed stone sand, and a second compound obtained by increasing the amount of the crushed stone sand of the first compound up to 200 to 1500 parts by weight, are laminated up and down before hardening to cause united formation. A mold frame made up from the surface of natural stone is used as a mold frame into which the first compound is first injected, to reproduce the surface patterns of the natural stone.

(Claims)

1. An artificial stone material having a first layer obtained by hardening a first compound comprising 100 parts by weight of an unsaturated polyester resin, 0.5 to 10 parts by weight of an organic peroxide, 0.1 to 5 parts by weight of a hardening accelerator containing a metal salt of an organic acid as the main component, and 50 to 300 parts by weight of crushed stone sand, and a second layer obtained by hardening a second compound comprising 100 parts by weight of an unsaturated polyester resin, 0.5 to 10 parts by weight of an organic peroxide, 0.1 to 5 parts by weight of a hardening accelerator containing a metal salt of an organic acid as the main component, and 200 to 1500 parts by weight of crushed stone sand, wherein said first layer as a front surface layer and said second layer as a rear surface layer are unitedly molded.

2. The artificial stone material according to Claim 1, wherein the compounding amount of the crushed stone sand in said first compound is smaller than the compounding amount of the crushed stone sand in second first compound.

3. The artificial stone material according to Claim 1 or 2, wherein a reinforcing material in the form of mesh is inserted between said first layer and second layer and hardened.

4. The artificial stone material according to Claim 1, 2 or 3, wherein an anchor member is planted in said second layer so as to be exposed to the surface of the opposite side to said first layer.

5. A method of producing an artificial stone material,

comprising a first process of injecting said first compound in suitable amount into a desired mold frame and leveling this, a second process of flowing said second compound on said first compound while said first compound maintains flexibility and leveling this, and a third process of unitedly hardening said first compound and second compound after completion of this second process to form a double structure.

6. The method of producing an artificial stone material according to Claim 5, wherein an artificial stone material having a double structure and having patterns of natural stone on the surface of one first layer is produced by an outer frame production process of injecting a liquid urethane resin onto the surface of natural stone and hardening the resin to form a urethane mold having natural stone patterns formed on its surface and placing the urethane mold so that the surface carrying the formed patterns faces upward and making an outer frame so that a liquid casting material can be filled on this surface, and by said first, second and third processes.

7. The method of producing an artificial stone material according to Claim 5 or 6, wherein a fourth process of placing a reinforcing material on the surface is performed when the first compound is not hardened yet after completion of said first process, then, said second process is effected.

8. The method of producing an artificial stone material according to Claim 5, 6 or 7, wherein a fifth process of burying an anchor member under semi-sunk condition from its surface is performed when the second compound is not hardened yet after

completion of said second process, then, said third process is effected.

(Detailed Description of the Invention)

(0001)

(Field of the Invention)

The present invention relates to artificial stone containing an unsaturated polyester resin and crushed stone sand as the main component, and a method of producing the same.

(0002)

(Prior Art)

In paving pavements in parts and gardens, squares, buildings such as bridges and the like, or footpaths, the landscape is regulated by arranging natural stone, tiles, bricks and the like on the surface.

(0003)

For regulating stone walls and the like in land reclamation for housing purpose, and the landscape of dock in bulkhead works and the like, a large amount of natural stone is used for construction of embankments and peripheral facilities of banks.

(0004)

Further, also in building of residences, gates, fences, porches, outer walls, inner walls, floors and indoor ornamental interior building materials and the like are mounted with natural sone.

(0005)

Conventionally, natural stone is widely used as building materials and mounting materials, since it is excellent in its

feeling and easily available.

(0006)

(Problems to be solved by the Invention)

Recently, however, natural stone is significantly exhausted, and digging of natural stone is difficult from the standpoint of nature protection, consequently, its cost is high even if it can be dug, and to control landscape using natural stone is difficult from the economical standpoint.

(0007)

Therefore, artificial stone which is cheap and having the feeling of natural stone is desired. Then, there is suggested artificial stone obtained by bonding aggregates and inorganic powders using an acrylic resin, epoxy resin, furan resin or the like as a binder, and a method of producing the same (for example, JP-A No. 59-83937).

(0008)

Conventional artificial stone reveals yellowing and choking by deterioration by time of a binder, for example, an epoxy resin, and is not suitable for applications in which artificial stone is exposed to natural environments in use outdoors for a long period of time.

(0009)

Further, because of high viscosity of a binder, handling thereof is difficult, production of artificial stone is difficult and economy is poor, unless the compounding proportion of a resin based on aggregates is increased. Additionally, flame retardancy is poor in some cases since the proportion of

inorganic aggregates occupying artificial stone cannot be increased.

(0010)

There is further a demerit that when buried on the surface of no-hardened concrete and when the effect of concrete is promoted by vapor curing to give a mounting material for concrete secondary products, the binder deteriorates.

(0011)

Also in the case of an acrylic resin, softening occurs by heat of direct sunlight, and a binder is whitened by vapor curing. In a method of mixing a resin and aggregates and casting the mixture into a mold as is conventionally conducted, a lot of bubbles are blown onto the surface of an artificial stone material and a product of very poor finishing is provided.

(0012)

An object of the present invention is to solve the above-mentioned defect and to provide an artificial stone material enduring use outdoors, and excellent in economy and flame retardancy, and a method of producing the same.

(0013)

(Means for solving the problem)

For solving the above-mentioned problem, an artificial stone material has a first layer obtained by hardening a first compound comprising 100 parts by weight of an unsaturated polyester resin, 0.5 to 10 parts by weight of an organic peroxide, 0.1 to 5 parts by weight of a hardening accelerator containing a metal salt of an organic acid as the main component, and 50 to 300 parts

by weight of crushed stone sand, and a second layer obtained by hardening a second compound comprising 100 parts by weight of an unsaturated polyester resin, 0.5 to 10 parts by weight of an organic peroxide, 0.1 to 5 parts by weight of a hardening accelerator containing a metal salt of an organic acid as the main component, and 200 to 1500 parts by weight of crushed stone sand, wherein the above-mentioned first layer as a front surface layer and the above-mentioned second layer as a rear surface layer are unitedly molded.

(0014)

The compounding amount of crushed stone sand in the above-mentioned first compound is smaller than the compounding amount of crushed stone sand in the above-mentioned second compound.

(0015)

A reinforcing material in the form of mesh is inserted between the first layer and the second layer and hardened or, an anchor member is planted in the second layer so as to be exposed to the surface of the opposite side to the first layer.

(0016)

The above-mentioned method of producing an artificial stone material, comprises a first process of injecting the first compound in suitable amount into a desired mold frame and leveling this, a second process of flowing the second compound on the first compound while the first compound maintains flexibility and leveling this, and a third process of unitedly hardening the first compound and the second compound after

completion of this second process to form a double structure.  
(0017)

In the above-mentioned method of producing a desired mold frame, an outer frame production process of injecting a liquid urethane resin onto the surface of natural stone and hardening the resin to form a urethane mold having natural stone patterns formed on its surface and placing the urethane mold so that the surface carrying the formed patterns faces upward and making an outer frame so that a liquid casting material can be filled on this surface, is provided, and by using the above-mentioned mold frame, a mold frame having a double structure and having natural stone patterns on the surface of one first layer is obtained by the above-mentioned first, second and third processes.

(0018)

It is also possible to produce an artificial stone material containing a reinforcing agent, by a method in which a fourth process of placing a reinforcing material on the surface is performed when the first compound is not hardened yet after completion of the first process, then, the second process is effected.

(0019)

Further, it is also possible to produce an artificial stone material in which an anchor member is projected from the rear surface, by a method in which a fifth process of burying an anchor member under semi-sunk condition from its surface is performed when the second compound is not hardened yet after completion



of the second process, then, the third process is effected.

(0020)

(Action)

As described above, yellowing and choking are not caused when an artificial stone material having a surface imitating natural stone and even when exposed into air. It does not show deterioration by vapor curing of concrete, and can be used in concrete secondary products.

(0021)

(Examples)

Fig. 1 is an illustration view showing the production process of the present invention in the order of processes. (i) is a sectional view of natural stone using surface form, (ii) is a view showing condition of an outer frame mounted on natural stone, (iii) is a view showing condition of liquid urethane thinly applied on the surface of natural stone in an outer frame, (iv) is a view showing condition of placing a reinforcing material such as glass cloth and the like on (iii) and further flowing a liquid urethane, (v) is a view showing condition of direct flowing of a liquid urethane in necessary amount without use of glass cloth and the like, (vi) is a sectional view of a urethane mold removed after hardening of a urethane resin, (vii) is a view showing condition of placing a mold frame on a urethane form, (viii) is an illustration view of a first process, (ix) is an illustration view of a reinforcing material and anchor, (x) is an illustration view of a second process, (xi) is a sectional view of artificial stone when a reinforcing material

and anchor are not used, and (xii) is a sectional view of artificial stone when a reinforcing material and anchor are used.  
(0022)

First, the general content of the present invention will be described in detail. In the unsaturated polyester (A) used in the present invention, there is used an organic acid, unsaturated di-basic acid or its anhydride, for example, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid or the like.

(0023)

Used as the saturated acid are mono-basic acids; benzoic acid, p-tert-butylbenzoic acid, p-hydroxybenzoic acid, and di-basic acids; phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, HEAT acid, HEAT anhydride, trimellitic acid, trimellitic anhydride, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, azelaic acid, adipic acid, sebacic acid, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride and the like.

(0024)

Listed as the glycol components are polyhydric alcohols such as ethylene glycol, propylene glycol, neopentyl glycol, 1,3-butylene glycol, 1,4-butylene glycol, 1,6-hexanediol, bisphenol A, hydrogenated bisphenol A, trimethylolethane, glycerin, pentaerythritol, dipentaerythritol, 1,4-butanediol and the like.

(0025)

Further, it can be obtained by known methods using styrene monomer, dicyclopentadiene or the like as a diluent. Other

additives can also be used to give an inherent property.

(0026)

Used as the hardener (B) are acyl peroxides such as benzoyl peroxide, acetyl peroxide and the like; hydroxy peroxides such as tertiary butyl peroxide, cumene hydroxy peroxide and the like, ketone peroxides such as methyl ethyl ketone peroxide, cyclohexanone peroxide and the like, alkyl peroxides such as ditertiary butyl peroxide, dicumyl peroxide and the like, oxy peroxides such as tertiary butyl perbenzoate, tertiary butyl peroxyacetate and the like. The addition amount of the above-mentioned hardening agent (B) is 0.5 to 10 parts by weight, preferably 1 to 3 parts by weight based on 100 parts by weight of the unsaturated polyester (A).

(0027)

As the hardening accelerator (C), naphthenates, octenoates and the like of iron, cobalt, lead, manganese, nickel, tin, zinc and the like are used. The addition amount of this hardening accelerator (C) is 0 to 5 parts by weight, preferably 0.5 to 1.5 parts by weight based on 100 parts by weight of the unsaturated polyester (A).

(0028)

The kinds and addition amounts of the hardener (B) and hardening accelerator (C) can be controlled so that the usable time is from 10 to 20 minutes and the hardening time is from 40 to 60 minutes in match with the unsaturated polyester (A) used, and can be freely used without particular restriction within the above-mentioned range without causing significant

shrinkage, deterioration, discoloration and the like.

(0029)

The crushed stone sand (D) is preferably that which has been sufficiently dried having a particle size of about 0.6 to 7 mm. When drying is insufficient, there is a possibility of disturbing the reaction of the unsaturated polyester (A) and causing whitening.

(0030)

When the particle size is less than 0.6 mm, disturbance of hardening is caused during the hardening reaction, stickiness is generated on the surface of artificial stone, and whitening is caused. Further, when the particle size is over 7 mm, bubbles are easily formed in the unsaturated polyester (A), causing deterioration of finishing of artificial stone. Therefore, it is preferable to disperse crushed stone sand having a particle size of 0.6 to 7 mm approximately at the same distribution.

(0031)

Furthermore, inorganic powders, silica sand and the like can be used, if necessary, singly or in combination instead of the crushed stone sand (D), further, pigments may also be added for the purpose of coloring.

(0032)

When surface hardening of the unsaturated polyester (A) is poor, stickiness on the surface can be suppressed by adding paraffin wax in suitable amount. However, when the addition amount is excess, a caution is necessary since adhesion may be remarkably decreased in adhering artificial stone to a floor

and the like using an adhesive.

(0033)

The production method can be classified into production of a urethane form and production of artificial stone using this frame.

(0034)

In one example of production of a urethane form, natural stone 1 shown in (i) in Fig. 1 is washed and degreased, an outer frame 2 shown in (ii) is installed. Next, a releasing agent is applied on the inner surface of the outer frame 2 and on the surface of the natural stone 1 in the mold frame. Subsequently, a liquid urethane resin is flown and hardened as shown in (v), and after hardening, the urethane form 3 was released as shown in (vi).

(0035)

For enhancing the strength of the urethane form 3 or in the case of producing the urethane form 3 of large size, an about half amount of urethane resin is flown as shown in (iii), and on the hardened urethane resin, a reinforcing material 4 such as glass cloth, vinylon cloth, metal cloth and the like is placed, further, the urethane resin is flown onto this to give a condition shown in (iv), and after complete hardening of the urethane resin, the resin may be released.

(0036)

Alternatively, it may also be permissible that the whole amount of the urethane resin is flown as shown in (v), then, the above-mentioned 4 is buried before hardening, to give a

condition shown in (iv), then, resin is released.

(0037)

Subsequently, in production of artificial stone, first, a mold frame 5 is mounted as shown in (vii) on the urethane form 3 shown in (vi). Next, a hardener (B) and a hardening accelerator (C) are mixed in said defined amounts based on 100 parts by weight of an unsaturated polyester (A) to obtain a binder. This binder is bisected by weight, and 50 to 300 parts by weight (preferably, 100 to 200 parts by weight) of crushed stone sand (D) is added to 100 parts by weight of half of the binder, and the mixture is flown into a desired mold frame as shown in (viii), and compactly spread uniformly by a spatula, iron, brush and the like.

(0038)

Next, 200 to 1500 parts by weight (preferably, 400 to 1000 parts by weight) of crushed stone sand (D) is added to 100 parts by weight of the remaining half of the binder and mixed, the mixture is flown as shown in (x) on the upper side shown in (viii), and likewise leveled by a spatula, iron, brush and the like and hardened.

(0039)

The compounding proportion of a binder and crushed stone sand (D) is regulated so that the weight ratio is 1:3 to 1:5 (preferably, 1:4) as a whole.

(0040)

The reason for flowing in division is that for obtaining uniform finishing of the surface of artificial stone, a compound

containing large amount of a binder is compactly spread at first time to remove bubbles as much as possible, and a compound containing large amount of crushed stone sand (D) is flown in contrast in second time, as a result, the crushed stone sand (D) sinks to the bottom of the mold frame to give uniform compounding proportion of a binder and crushed stone sand (D) as a whole, and due to closest packing, the resulted compound has highest strengths (compression, bending).

(0041)

For the purpose of improving the strength of artificial stone, a reinforcing material 6 such as steel and the like shown in (ix) can be buried in artificial stone, and for the purpose of obtaining a buried anchoring effect, an anchor 7 shown in (ix) can also be buried in a concrete secondary product.

(0042)

Artificial stone of excellent finishing can also be produced by flowing a binder and crushed stone sand (D) at the same compounding ratio without division as described above and quietly and uniformly, though finishing of the surface of artificial stone is slightly poor.

(0043)

Artificial stone produced by the above-mentioned production method not using a reinforcing material 6 and an anchor 7 is shown in (xi), and artificial stone produced by the above-mentioned production method using a reinforcing material 6 and an anchor 7 is shown in (xii).

(0044)

#### Example 1

To 100 parts by weight of a resin (Three Rongy P-290: manufactured by Three Bond Unicom K.K.) was mixed 1 part by weight of a hardening accelerator cobalt naphthenate and 1 part by weight of paraffin wax, and 2 parts by weight of methyl ethyl ketone peroxide was mixed as a hardener, to obtain a binder. (0045)

To 100 parts by weight of this binder was mixed 400 parts by weight of crushed stone sand having a particle size of 0.6 mm or more and less than 7 mm, and the mixture was flown into a desired mold frame and hardened. The mixture was left for about 1 hour, and released. Artificial stone resembling natural stone was obtained though slight bubbles occur on the surface layer. (0046)

#### Example 2

To 100 parts by weight of a resin (Three Rongy P-290: manufactured by Three Bond Unicom K.K.) was mixed 1 part by weight of a hardening accelerator cobalt naphthenate and 1 part by weight of paraffin wax, and 2 parts by weight of methyl ethyl ketone peroxide was mixed as a hardener, to obtain a binder. (0047)

To 100 parts by weight of this binder was mixed 0.5 parts by weight of a pigment (ET 3W114 white: manufactured by Dainichi Seika Kogyo K.K.) and 400 parts by weight of crushed stone sand having a particle size of 0.6 mm or more and less than 7 mm, and the mixture was flown into a desired mold frame and hardened. The mixture was left for about 1 hour, and released. Artificial



stone containing a uniformly dispersed pigment and having bright tone was obtained though slight bubbles occur on the surface layer.

(0048)

#### Example 3

To 100 parts by weight of a resin (Three Rongy P-290: manufactured by Three Bond Unicom K.K.) was mixed 1 part by weight of a hardening accelerator cobalt naphthenate, and 1.5 parts by weight of methyl ethyl ketone peroxide was added as a hardener, to obtain a binder.

(0049)

This binder was bisected, and to 100 parts by weight of a part of this binder was mixed 200 parts by weight of crushed stone sand having a particle size of 0.6 mm or more and less than 7 mm, and the mixture was flown into a desired mold frame and leveled by a spatula. Then, to 100 parts by weight of the remaining binder was mixed 800 parts by weight of crushed stone sand having a particle size of 0.6 mm or more and less than 7 mm, and the mixture was flown onto the above-mentioned mixture, and likely leveled by a spatula and hardened. Bubble was not found at all on the surface of the finished artificial stone, and the whole surface was smooth and cannot be distinguished from natural stone.

(0050)

(Effect of the Invention)

Since an unsaturated polyester resin is used as a binder of crushed stone sand, the artificial stone of the present invention

does not cause yellowing, choking and the like, and can stand use outdoors for a long period of time.

(0051)

The viscosity of the unsaturated polyester resin used is low, and hardening time corresponding to environmental temperature can be set, therefore, artificial stone can be released from a mold frame in a shorter period of time as compared with a resin used in conventional binders, giving excellent workability.

(0052)

By flowing in divided two stages having different compounding ratios of a binder and crushed stone sand, a surface layer containing no bubble can be easily formed on the front surface side, and by increasing the ratio of crushed stone sand based on a binder on the rear surface side, artificial stone excellent in economy and flame retardancy can be produced.

(0053)

Since the artificial stone of the present invention has the feeling of natural stone, it is suitable as building materials, mounting materials and the like used for working in parks, housing land, bulkhead and the like.

(0054)

The concrete secondary products in which the present invention is applied to a mounting material do not manifest yellowing, choking and the like, and even if vapor curing is conducted for promoting hardening of concrete, a binder resin does not deteriorate, therefore, the products can stand used outdoors for a long period of time and are excellent in economy

and flame retardancy.

(Brief Explanation of Drawings)

Fig. 1 is an illustration view showing the production process of the present invention in the order of processes. (i) is a sectional view of natural stone using surface form, (ii) is a view showing condition of a mold frame mounted on natural stone, (iii) is a view showing condition of liquid urethane thinly applied on the surface of natural stone in an outer frame, (iv) is a view showing condition of placing a reinforcing material such as glass cloth and the like on (iii) and further flowing a liquid urethane, (v) is a view showing condition of direct flowing of a liquid urethane in necessary amount without use of glass cloth and the like, (vi) is a sectional view of a urethane mold removed after hardening of a urethane resin, (vii) is a view showing condition of placing a mold frame on a urethane form, (viii) is an illustration view of a first process, (ix) is an illustration view of a reinforcing material and anchor, (x) is an illustration view of a second process, (xi) is a sectional view of artificial stone when a reinforcing material and anchor are not used, and (xii) is a sectional view of artificial stone when a reinforcing material and anchor are used.

(Description of remarks)

- 1: natural stone
- 2: outer frame
- 3: urethane form
- 4: reinforcing material
- 5: mold frame

6: reinforcing material

7: anchor

Fig. 1

- 1: natural stone
- 2: outer frame
- 3: urethane form
- 4: reinforcing material
- 5: mold frame
- 6: reinforcing material
- 7: anchor

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-267666

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 19/02			B 3 2 B 19/02	
B 2 9 C 39/12		7726-4F	B 2 9 C 39/12	
B 3 2 B 27/20			B 3 2 B 27/20	Z
27/36	1 0 1		27/36	1 0 1
C 0 4 B 26/18			C 0 4 B 26/18	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-69516

(22)出願日 平成7年(1995)3月28日

(71)出願人 000132404

株式会社スリーボンド

東京都八王子市狭間町1456番地

(71)出願人 593074905

栄新コンクリート工業株式会社

愛媛県大洲市菅田町宇津字成見甲711-1

(72)発明者 佐藤 幸男

東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリーボンド内

(72)発明者 井上 学

東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリーボンド内

(74)代理人 弁理士 石戸 元

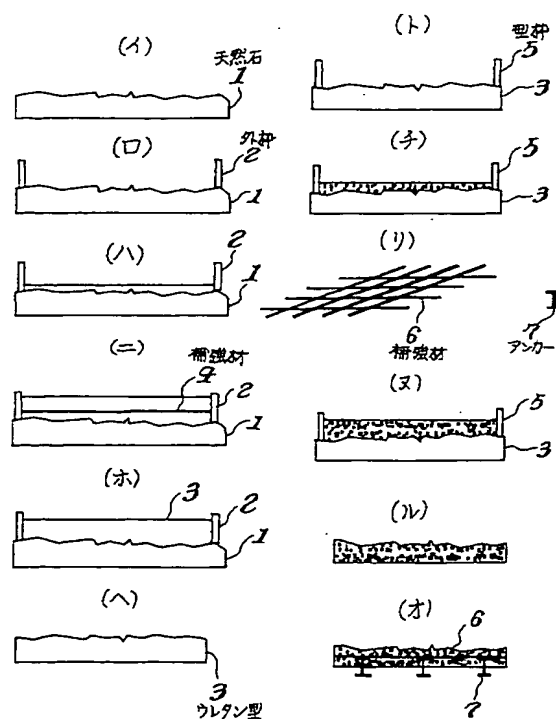
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 人造石材及びその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 屋外での長期使用に耐え、しかも経済性及び難燃性に優れた人造石とその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 不飽和ポリエステル樹脂100重量部と有機過氧化物0.5～10重量部と有機酸の金属塩を主成分とする硬化促進剤0.1～5重量部と碎石砂50～300重量部からなる第一配合物と、第一配合物の碎石砂を200～1500重量部に増量した第二配合物とを上下に積層した後に硬化させて一体的に形成させたものである。なお、最初に第一配合物を注入する型枠は天然石の表面から型取りした型枠を使用して天然石の表面模様を再現するものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和ポリエステル樹脂100重量部と有機過酸化物0.5～10重量部と有機酸の金属塩を主成分とする硬化促進剤0.1～5重量部と碎石砂50～300重量部とからなる第一配合物を硬化させてなる第一層と、不飽和ポリエステル樹脂100重量部と有機過酸化物0.5～10重量部と有機酸の金属塩を主成分とする硬化促進剤0.1～5重量部と碎石砂200～1500重量部とからなる第二配合物を硬化させてなる第二層とを有し、前記第一層を表面層とし前記第二層を裏面層として一体的に成形されてなることを特徴とする人造石材。

【請求項2】 前記第一配合物中の碎石砂の配合量が前記第二配合物中の碎石砂の配合量より少ないことを特徴とする請求項1の人造石材。

【請求項3】 前記第一層と第二層の間に網目状の補強材を挿入して硬化させたことを特徴とする請求項1又は2の人造石材。

【請求項4】 前記第二層で前記第一層と反対側の表面に露出するようにアンカー部材を植設して硬化させたことを特徴とする請求項1、2又は3の人造石材。

【請求項5】 前記第一配合物を所要の型枠に適量注入して均一に均す第一工程と、前記第一配合物が柔軟性を保持している間に前記第二配合物を前記第一配合物の上に流し込み、均一に均す第二工程と、この第二工程終了後に前記第一配合物と第二配合物とを一体的に硬化させて二重構造を形成させる第三工程よりなることを特徴とする人造石材の製造方法。

【請求項6】 天然石の表面上に液状ウレタン樹脂を注型して硬化させ、表面に天然石の模様が形成されたウレタン型を作成し、このウレタン型の模様が形成された面を上向きにしてこの面上に液状の注型材が充填出来るように外枠を組む外枠製造工程と、前記第一、第二、第三工程により二層構造を持ち、一方の第一層の表面に天然石の模様を有するように製造することを特徴とする請求項5の人造石材の製造方法。

【請求項7】 前記第一工程終了後の第一配合物が未硬化の時にその表面に補強材を載置する第四工程を実施した後に前記第二工程に移行することを特徴とする請求項5又は6の人造石材の製造方法。

【請求項8】 前記第二工程終了後の第二配合物が未硬化の時にその表面からアンカー部材を半没状態で埋没せしめる第五工程を実施した後、前記第三工程に移行することを特徴とする請求項5、6又は7の人造石材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は不飽和ポリエステル樹脂及び碎石砂を主体とした人造石及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 公園や庭園の舗道、広場、橋等の建造物、或いは歩道を舗装する際に、天然石、タイル、煉瓦等を表面に敷き並べ、景観を整えることが行われている。

【0003】 宅地造成に際しては石垣等を、又、護岸工事等に際しても岸辺の景観を整備するために、堤防や堤防の周囲施設の建造に大量の天然石が使用されている。

【0004】 更に、住宅の建設に際しても門、塀、玄関、外壁、内壁、床或いは室内の装飾的内装用建材等を天然石で表装することが行われている。

【0005】 従来、天然石はその風合いに優れ、又、その入手も容易であったことから、建材、表装材として広く利用されていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、近年、天然石はその資源の枯渇が著しく、又、自然保護の面からも天然石の採取が困難となり、採取したとしてもその価格が高価で、天然石を使用して景観を整えることが経済的にも困難となってきている。

【0007】 そのため、安価で、かつ天然石の風合いを備えた人造石が望まれている。そこで、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フuran樹脂等を結合剤として、骨材や無機質粉末を結合させてなる人造石及びその製造方法が各種提案されている。（例えば特開昭59-83973号）

【0008】 従来の人造石は、結合剤、例えばエポキシ樹脂の経年劣化に伴って、黄変、チョーキングが発生し、長期間の屋外使用で自然環境に曝される用途には不適当であった。

【0009】 又、結合剤の粘度が高いため、骨材に対する樹脂の配合割合を多くしないと取扱が困難なものとなり、人造石を製造することが困難で、経済性に劣る。更に、人造石に占める無機物の骨材の割合を多くすることが出来ないために、難燃性に劣る問題があった。

【0010】 更に又、コンクリート2次製品の表装材とするために、未硬化のコンクリートの表面に埋め込み、水蒸気養生によってコンクリートの効果促進を行うと、結合剤が劣化してしまう欠点があった。

【0011】 アクリル樹脂の場合も同様に、直射日光の熱によって軟化が起り、水蒸気養生で結合剤が白化してしまう欠点があった。又、従来のように樹脂と骨材を混合し、型に流し込む方法では、人工石材表面に多くの気泡を抱き込み、仕上がりが非常に悪い物になった。

【0012】 本発明は上述の欠点を解決し屋外での使用に耐え、経済性及び難燃性に優れた人工石材とその製造方法を提供することを課題とする。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】 上述の課題を解決するために、不飽和ポリエステル樹脂100重量部と有機過酸

化物 0.5~10 重量部と有機酸の金属塩を主成分とする硬化促進剤 0.1~5 重量部と碎石砂 50~300 重量部とからなる第一配合物を硬化させてなる第一層と、不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部と有機過酸化化物 0.5~10 重量部と有機酸の金属塩を主成分とする硬化促進剤 0.1~5 重量部と碎石砂 200~1500 重量部とからなる第二配合物を硬化させてなる第二層とを有し、第一層を表面層とし第二層を裏面層として一体的に成形させるものである。

【0014】上述の第一配合物中の碎石砂の配合量が第二配合物中の碎石砂の配合量より少ないものである。

【0015】又、第一層と第二層の間に網目状の補強材を挿入して硬化させたもの、又は第二層で第一層と反対側の表面に露出するようにアンカー部材を植設して硬化させたものもある。

【0016】上述の人工石材の製造方法として、第一配合物を所要の型枠に適量注入して均一に均す第一工程と、第一配合物が柔軟性を保持している間に第二配合物を第一配合物の上に流し込み、均一に均す第二工程と、この第二工程終了後に第一配合物と第二配合物とを一体的に硬化させて二重構造を形成させる第三工程よりなるものである。

【0017】上述の所要の型枠の製造方法として、天然石の表面上に液状ウレタン樹脂を注型して硬化させ、表面に天然石の模様が形成されたウレタン型を作成し、このウレタン型の模様が形成された面を上向きにしてこの面上に液状の注型材が充填出来るように外枠を組む外枠製造工程を設けたもので、上述の型枠を使用することによって上述の第一、第二、第三工程により二層構造を持ち、一方の第一層の表面に天然石の模様を有するように製造するものである。

【0018】なお、第一工程終了後の第一配合物が未硬化の時にその表面に補強材を載置する第四工程を実施した後に前記第二工程に移行することにより、補強材入り的人工石材を製造することも出来る。

【0019】更に、第二工程終了後の第二配合物が未硬化の時にその表面からアンカー部材を半没状態に埋没せしめる第五工程を実施した後、第三工程に移行することにより、裏面にアンカー部材が突出した人工石材を製造することも出来る。

【0020】

【作用】上述のように、天然石の表面を模した状態で、しかも大気中に暴露していても黄変やチョーキングを起こすことがない。又、コンクリートの水蒸気発生によっても劣化しなく、コンクリート二次製品に使用可能である。

【0021】

【実施例】図 1 は本発明の製造工程の工程順に示した説明図である。(イ)は表面形を使用する天然石の断面図、(ロ)は天然石の上側に外枠を載せた状態図、

(ハ)は外枠内で天然石の表面に液状ウレタンを薄く塗布した状態図、(ニ)は(ハ)の上にガラスクロス等の補強材を置き、更に液状ウレタンを流し込んだ状態図、

(ホ)は(ニ)に示すガラスクロス等を使用せずに直接液状ウレタンを必要量流し込んだ状態図、(ヘ)はウレタン樹脂の硬化後に取り外したウレタン型の断面図、

(ト)はウレタン型に型枠を置いた状態図、(チ)は第一工程の説明図、(リ)は補強材及びアンカーの説明図、(ヌ)は第二工程の説明図、(ル)は補強材及びアンカー未使用の場合の人工石の断面図、(オ)は補強材及びアンカー使用の場合の人工石の断面図である。

【0022】先ず、本発明の全般について詳細に説明する。本発明に使用される不飽和ポリエステル(A)は有機酸、不飽和二塩基酸又はその無水物としてはマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等が使用される。

【0023】飽和酸としては一塩基として安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、二塩基酸としてフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、無水ヘット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が使用される。

【0024】グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオオペンチルグリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノール A、水素化ビスフェノール A、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1,4-ブタンジオール等の多価アルコールを挙げることが出来る。

【0025】更に、希釈剤にスチレンモノマー、ジシクロペンタジエン等を使用して公知の方法で反応させて得られるものである。又、その他添加剤を使用して固有の特性を持たせることも出来る。

【0026】硬化剤(B)は、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド等のアルシルパーオキシド、ターシャリーピチルパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド、ジターシャリーピチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等のアルキルパーオキシド、ターシャリーピチルパーベンゾエート、ターシャリーピチルパーオキシアセテート等のオキシパーオキシド等が使用される。上述の硬化剤(B)の添加量は不飽和ポリエステル(A)100重量部に対して0.5~10重量部、好ましくは1~3重量部が使用される。

【0027】硬化促進剤(C)は、鉄、コバルト、鉛、マンガ、ニッケル、スズ、亜鉛等のナフテン酸塩、オ



クテン酸塩等が使用される。この硬化促進剤(C)の添加量は不飽和ポリエステル(A)100重量部に対して0~5重量部、好ましくは0.5~1.5重量部の範囲で使用する。

【0028】硬化剤(B)、硬化促進剤(C)の種類及び添加量は、使用する不飽和ポリエステル(A)に合わせて常温で可使時間10~20分、硬化時間40~60分に調整出来るものであり、大きな収縮、劣化、変色等の変化を起こさず、前記範囲内であれば特に限定はなく自由に選択出来る。

【0029】碎石砂(D)は充分に乾燥させた粒径0.6~7mm程度のものが好ましい。乾燥が不充分であれば不飽和ポリエステル(A)の反応を阻害したり、白化の原因となる可能性がある。

【0030】又、粒径が0.6mm未満であれば硬化反応中に硬化阻害を起こし、人工石表面をベタつかせたり、白化を起こす原因となる。更に、粒径が7mmを超えると不飽和ポリエステル(A)に気泡が入り易くなり、人工石の仕上がりを悪くする原因となる。従って、粒径が0.6~7mmの碎石砂をほぼ同分布で分散させたものが好ましい。

【0031】更に又、碎石砂(D)の代わりに無機質粉末、珪砂等を必要に応じて単独又は組み合わせて使用することが出来、更に着色を目的として顔料を添加しても構わない。

【0032】不飽和ポリエステル(A)の表面硬化が悪い場合はパラフィンワックスを適量添加し、表面のベタつきを抑えることが出来る。しかしながら、添加量が過大な場合は、人工石を接着剤を使用して床等に接着する際に接着力を極度に低下させることがあるので、注意が必要である。

【0033】製造方法としては、ウレタン型の製造と、この型を使用して人工石の製造とに分類出来る。

【0034】ウレタン型の製造工程の一例として、図1の(イ)示の天然石1の表面を洗浄、脱脂し、(ロ)示の外枠2を設置する。次に型枠内の外枠2の内面及び天然石1の表面に離型剤を塗布する。続いて(ホ)示の通り液状ウレタン樹脂を流し込み、硬化させ、硬化後に(ヘ)示の通り脱型してウレタン型3を取り出す。

【0035】なお、ウレタン型3の強度を高めるため、又は大形のウレタン型3を作製する場合には、(ハ)示の通り約半量のウレタン樹脂を流し込み、硬化したウレタン樹脂の上にガラスクロス、ビニロンクロス、金属クロス等の補強材4を載置し、更にこの上にウレタン樹脂を流し込んで(ニ)示の状態とし、ウレタン樹脂が完全硬化した後に脱型しても良い。

【0036】又、(ホ)示のようにウレタン樹脂を全量流し込んだ後、硬化前に上述の補強材4を埋没させて(ニ)示の状態とした後に脱型しても良い。

【0037】続いて、人工石の製造方法は、先ず(ヘ)

示のウレタン型3に所要の型枠5を(ト)示のように載置する。次に不飽和ポリエステル(A)100重量部に対して、硬化剤(B)、硬化促進剤(C)を前記規定量添加混合して結合剤を作る。この結合剤を重量で二分し、半分の結合剤100重量部に対して碎石砂(D)50~300重量部(好ましくは100~200重量部)を加えて混合し、(チ)示の通り上述の所要の型枠に流し込み、ヘラ、コテ、刷毛等で均一に敷き詰める。

【0038】次に、残りの半分の結合剤100重量部に対して碎石砂(D)200~1500重量部(好ましくは400~1000重量部)を加えて混合し、(チ)示の上側に(ヌ)示の通り流し込んでヘラ、コテ、刷毛等で同様に均一に均して硬化させる。

【0039】結合剤と碎石砂(D)の配分割合は全体として、重量比で1:3~1:5(好ましくは1:4)になるように調整する。

【0040】分割して流し込むのは、人工石表面の仕上がりを均一にするために初回は結合剤の多い配合物を敷き詰めて出来るだけ気泡を除去し、2回目は逆に碎石砂(D)の多い配合物を流し込むことにより、碎石砂

(D)が型枠底面に沈み込んで全体に均一な結合剤と碎石砂(D)の配合割合となり、最密充填であることから最も強度(圧縮、曲げ)が高くなる配合物となるものである。

【0041】又、人工石の強度向上を目的として、人工石中に(リ)示の鋼製等の補強材6を埋め込んだり、コンクリート二次製品に埋め込み投錨効果を目的として(リ)示のアンカー7を埋め込むことも出来る。

【0042】人工石表面の仕上がりが若干劣るものの、上述のように分割せずに結合剤と碎石砂(D)の配合割合を同様にして、静かに均一に流し込んでも、優れた仕上がりの人工石を作ること出来る。

【0043】上述の製造方法で製造した人工石で、補強材6及びアンカー7を使用しないものが(ル)示、補強材6及びアンカー7を使用したものが(オ)示のものである。

#### 【0044】実験例1

樹脂(スリーロンジーP-290:スリーボンデュニコム株式会社製)100重量部に硬化促進剤ナフテン酸コバルト1重量部、パラフィンワックス1重量部を混合し、硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキサイドを2重量部混合して結合剤とした。

【0045】この結合剤100重量部に対して、粒度0.6mm以上7mm未満の碎石砂400重量部を混合し、所要の型枠に流し込み、硬化させた。約1時間放置し、脱型した。若干表層に気泡が現れるものの、天然石に似た人工石を得た。

#### 【0046】実験例2

樹脂(スリーロンジーP-290:スリーボンデュニコム株式会社製)100重量部に硬化促進剤ナフテン酸コ

バルト 1 重量部、パラフィンワックス 1 重量部を混合し、硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキサイドを 2 重量部混合して結合剤とした。

【0047】この結合剤 100 重量部に対して、顔料 (ET 3W114 ホワイト：大日精化工業株式会社製) 0.5 重量部、粒度 0.6 mm 以上 7 mm 未満の碎石砂 400 重量部を混合し、所要の型枠に流し込み、硬化させた。約 1 時間放置し、脱型した。若干表層に気泡が現れるものの、顔料が均一に分散し、色調の鮮やかな人工石を得た。

#### 【0048】実験例 3

樹脂 (スリーロンジー P-290：スリーボンドユニコム株式会社製) 100 重量部に硬化促進剤ナフテン酸コバルト 1 重量部を混合し、硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキサイド 1.5 重量部を添加して結合剤とした。

【0049】この結合剤を二分し、一部の結合剤 100 重量部に対して、粒度 0.6 mm 以上 7 mm 未満の碎石砂 200 重量部を混合し、所要の型枠に流し込み、コテで均一に均した。次に、残りの結合剤 100 重量部に対して、粒度 0.6 mm 以上 7 mm 未満の碎石砂 800 重量部を混合し、上記配合物の上に流し込み、同様にコテで均一に均し、硬化させた。出来上がった人造石表面には気泡は全く見当たらず、表面全体が滑らかで天然石と見分けがつかない程の人造石を得た。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明の人造石は碎石砂の結合剤として不飽和ポリエステル樹脂を使用しているために、従来の結合剤に比べて黄変、チョーキング等が発生せず、長期間屋外での使用にも耐えるものである。

【0051】使用する不飽和ポリエステル樹脂は粘度が低く、環境温度に応じた硬化時間を設定出来るので、従来の結合剤に使用されている樹脂に比べて短時間で型枠から人造石を脱型することが出来、作業性に優れている。

【0052】結合剤と碎石砂の配合割合を変えて 2 回に

分けて流し込むことで、表面側には気泡のない表層の形成が容易で、裏面側には結合剤に対する碎石砂の割合を多くすることで経済性、難燃性に優れた人造石を作ることが出来る。

【0053】本発明の人造石は天然石の風合いを有しているので、公園、宅地、護岸工事等に使用される建材、表装材として好適である。

【0054】本発明を表装材に使用したコンクリート二次製品は黄変、チョーキング等が発生せず、又、コンクリートの硬化促進のために水蒸気養生を行っても結合剤樹脂が劣化しないため、長期間の屋外での使用に耐え、経済性及び難燃性に優れているものである。

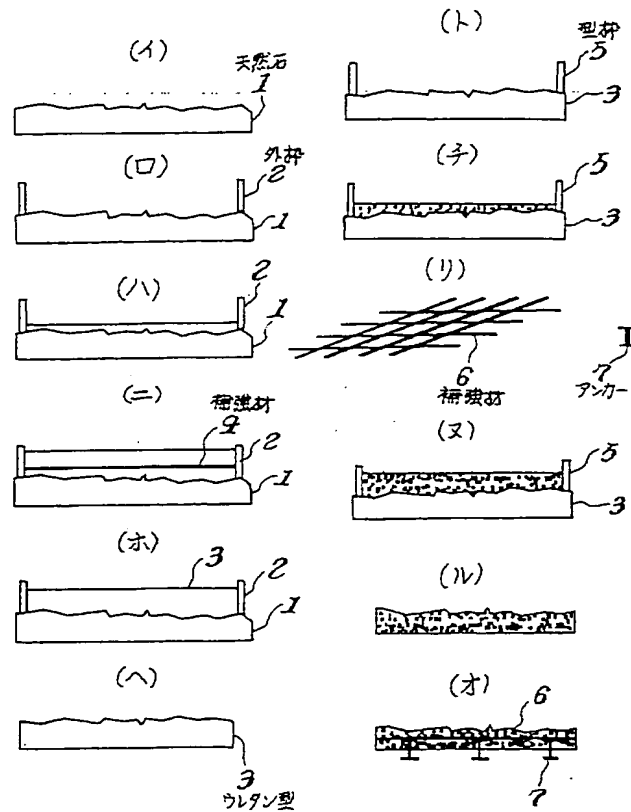
#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の製造工程の工程順に示した説明図である。(イ)は表面形を使用する天然石の断面図、(ロ)は天然石の上側に型枠を載せた状態図、(ハ)は型枠内で天然石の表面に液状ウレタンを薄く塗布した状態図、(ニ)は(ハ)の上にガラスクロス等の補強材を置き、更に液状ウレタンを流し込んだ状態図、(ホ)は(ニ)に示すガラスクロス等を使用せずに直接液状ウレタンを必要量流し込んだ状態図、(ヘ)はウレタン樹脂の硬化後に取り外したウレタン型の断面図、(ト)はウレタン型に型枠を置いた状態図、(チ)は第一工程の説明図、(リ)は補強材及びアンカーの説明図、(ヌ)は第二工程の説明図、(ル)は補強材及びアンカー未使用の場合の人造石の断面図、(オ)は補強材及びアンカー使用の場合の人造石の断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 天然石
- 2 外枠
- 3 ウレタン型
- 4 補強材
- 5 型枠
- 6 補強材
- 7 アンカー

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 0 8 J 5/00

// B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 31:10

識別記号

C F D

庁内整理番号

F I

C 0 8 J 5/00

技術表示箇所

C F D

(72) 発明者 上岡 晴一

愛媛県大洲市菅田町宇津字成見甲711-1

栄新コンクリート工業株式会社内